



TITLE:

酸性溶液からの光沢スズおよびスズ:鉛合金電析に関する研究(  
Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

土肥, 信康

---

CITATION:

土肥, 信康. 酸性溶液からの光沢スズおよびスズ:鉛合金電析に関する研究. 京都大学, 1976, 工学博士

ISSUE DATE:

1976-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/220989>

RIGHT:

氏 名	土 肥 信 康 ど ひ のぶ やす
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 863 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	酸性溶液からの光沢スズおよびスズ-鉛合金電析に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 吉沢四郎 教授 渡辺信淳 教授 真嶋 宏

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は酸性溶液からのスズ及びスズ-鉛合金電析に関し基礎的に研究し、さらに工業化するための管理法などについても検討した結果をまとめたもので8章からなっている。

第1章では緒論として従来のスズ及びスズ-鉛合金電析に関する研究の推移を概説し、本研究の目的と意義を明らかにしている。すなわち近時弱電及び電子工業の分野で電気回路のハンダ付け作業の迅速化や接合強度の向上を計るためにスズ及びスズ-鉛合金電析が多く利用されるようになってきたが、これらの電析物からはスズウィスカが発生しやすく、配線の複雑小型化している電気部品では事故発生の可能性が高く問題となる。ウィスカの発生がなく、ハンダ付け性の改善が期待でき、表面の美しい、光沢スズ及びスズ-鉛合金電析が強く要望される。これに応じて本研究が行われたのである。

まず第2章において各種酸性溶液からのスズ、鉛及びスズ-鉛合金の電析機構についてしらべ主としてつぎのことが明らかになった。すなわち浴の種類にかかわらずスズの析出電位に差はなく、スズと鉛の析出電位は接近し、合金電析は容易である。そして4価スズイオンからは電析しないことを認めている。また電析物については、スズの結晶が粗く、特に硫酸酸性溶液からは樹枝状になり易く、皮膜状の電析を得るためには添加剤が必要であるとしている。スズ-鉛合金の場合は両金属の単一析出物よりも微結晶であることを認めた。さらに均一電着性（ハルセル試験）のためには、有機酸あるいは膠質物質が有効であるとしている。

ついで、第3章では酸性溶液からの電析に対し有機添加剤の光沢剤として作用について検討している。その結果、硫酸酸性溶液にアミン-アルデヒド系の光沢剤とエーテル型非イオン活性剤を供用する光沢スズ電析法を新たに開発できた。この方法では従来必要とされて来た溶液調製後の経時処理が省略できる。またホウフッ酸酸性溶液及び各種有機スルホン酸酸性溶液からのスズ並びにスズ-鉛合金電析に対しても同様の添加剤が有効なことを見出した。そしてこれらの添加剤の作用は吸着により電析物の生長が抑制され微結晶となると同時に配向性に影響をあたえるものであると考えている。

第4章ではスズ-鉛合金の光沢電析について、硫酸及びホウフッ酸酸性溶液並びにフェノールスルホン酸及びアルカノールスルホン酸酸性溶液の場合適切な溶液組成、電流密度などの電析条件と陰極電流効率、均一電着性、電析状態、合金電析物組成などとの関係を求め、最適条件を選ぶ資料としている。

第5章では各種酸性溶液中でのスズ-鉛合金陽極の溶解挙動について検討している。その結果、硫酸酸性溶液中のスズ陽極は比較的低い電流密度で不働態化し易く硫酸濃度が高いほど、また不純物とくに鉛が多いほど起こり易い。ハロゲンイオンの添加はその防止には効果があるが、光沢電析には悪影響を及ぼす。しかし約1%のマグネシウム含有のスズ陽極は鉛の悪影響を抑制できる。またホウフッ酸及び有機スルホン酸酸性溶液ではスズ並びにスズ-鉛合金陽極は実用陽極電流密度の範囲内では不働態化しない。

第6章では光沢スズ及びスズ-鉛合金電析物の物理的性質を無光沢電析物と比較検討している。すなわち、光沢スズ電析物は配向性の強い、正方晶系の $\beta$ スズの微結晶で、断面組織は繊維状と層状の混合した状態である。加熱処理を施すと表面粗化現象が見られるが、これは内部ヒズミが再結晶を促進するために起こるものであることを明らかにしている。光沢スズ-鉛合金電析物の粒径は光沢スズ電析に比しやや粗いが同様な性質をもった微結晶である。これらのことから光沢電析金属生成の主要因子は、結晶配向による電析物表面の光学的凹凸の減少であることがわかった。また良好な光沢電析物の場合に得られる良好なハンダ付け性は、素地金属とスズとの金属間化合物層生成の容易性、低融点、接合用ハンダとの成分的類似性、耐食性、融解溶着時における共析有機光沢剤のフラックス的挙動によることを明らかにしている。さらにスズ電析物から発生するウィスカーは針状で屈曲したものであるが、スズ-鉛合金電析物は低い山状の突起物を生成するが針状のウィスカーは発生し難いことを認めている。ウィスカー発生に関し、素地金属の種類、加熱処理などの影響について検討した結果、ウィスカー発生の原因は、素地金属とスズ又はスズ合金電析物との界面で合金化が進行する際に生ずる結晶構造のひずみを解消しようとして働く力が最も大きいと推定し、その防止対策として、ニッケルあるいはニッケル-スズ合金を下層電析の上スズ-鉛合金電析をするのが有効であることを見出している。

第7章は光沢スズ及びスズ-鉛合金電析物の工業的管理法について検討したものである。すなわち、ハイドロキノン等の還元物質と2価のスズとが共存する場合のスズ、光沢電析溶液中と光沢電析物中の鉛、ホウフッ酸とホウ酸の容量分析法、クレゾールスルホン酸の光電比色法による定量と遊離硫酸の求め方を明らかにし、スズ-鉛合金組成及びその皮膜厚さとベータ線後方散乱量との関係を見出し、それを利用した工業的迅速測定を提唱している。以上はいずれも工業的な管理法として重要な資料である。

第8章は以上の研究を総括し、結論とするとともに、これらの研究が硫酸酸性溶液からの光沢スズ電析法、ホウフッ酸及び有機スルホン酸酸性溶液からの光沢スズ-鉛合金電析法などの開発及び、ウィスカー防止対策など工業的利用に意味があったことを述べている。

## 論文審査の結果の要旨

最近電気回路のハンダ付け作業の迅速化や接合強度の向上を計るためにスズ-鉛合金電析が多く利用されるようになってきたが、スズウィスカーの発生は電気部品での事故発生原因となる可能性がある。ウィスカーの発生がなく、ハンダ付け性の改善が期待でき、表面の美しい光沢スズ-鉛合金電析が強く要望さ

れてきた。本研究はこれに応じて行われたものである。

まず、各種酸性溶液からのスズ、鉛の析出電位を測定し、スズ、鉛及びスズ-鉛合金の電析機構についてしらべ、合金電析の容易なことを知った。スズの電析結晶は粗く樹枝状に成長し易く、皮膜状の電析には添加剤が必要であることを認めている。またスズ-鉛合金の場合には両金属の単一析出物より微結晶で得られることを知った。さらに均一電着性に有機酸あるいは膠質物質が有効であるとしている。

ついで有機添加剤の光沢剤としての作用を検討し、その結果、アミン-アルデヒド系の光沢剤とエーテル型非イオン活性剤を併用する硫酸酸性溶液を用いる光沢スズ電析法、同様の添加剤を用いるホウフッ酸酸性溶液及び各種有機スルホン酸酸性溶液からの光沢スズ並びに光沢スズ-鉛合金の電析法などを新たに開発し、詳細な条件を求めている。

これらの電析に際し用いる陽極の特性を研究し、硫酸酸性溶液中でスズ陽極は不動態化し易いが、ホウフッ酸及び有機スルホン酸酸性溶液ではスズ並びにスズ-鉛合金陽極は実用陽極電流密度の範囲内では不動態化しないことを認めている。

ついで光沢電析物の物理的性質を測定している。その結果スズの場合、配向性の強い微結晶で、断面積は繊維状と層状の混合した状態であり、加熱処理の際内部ヒズミが再結晶を促進するため表面粗化現象が生ずることを認めている。スズ-鉛合金電析物の粒径はスズの場合よりもやや粗いが同様な性質をもった微結晶である。これらのことから、光沢面が得られる原因は結晶配向による光学的凹凸の減少によるものと考えている。またハンダ付け性が改善されるが、その原因は金属間化合物層生成が容易になること、ハンダとの成分の類似、共析している有機光沢剤のフラックス的挙動などによるとしている。さらに問題のウィスカ発生について研究し、その原因は素地金属とスズ又はスズ合金電析物との界面で合金化が進行する際に生じる結晶構造のひずみを解消しようとして働く力によるものと推定している。それに基づき防止対策としてニッケルあるいはニッケル-スズ合金を下層電析の上スズ-鉛合金電析をするのが有効であることを見出している。

そして最後に光沢スズ及びスズ-鉛合金電析の工業的管理に必要な各種分析法、皮膜厚さ測定法を研究開発している。

以上の研究は、硫酸酸性溶液からの光沢スズ電析法、ホウフッ酸及び有機スルホン酸酸性溶液からの光沢スズ-鉛合金電析法などの開発及びウィスカ発生防止対策として工業的に活用される重要な資料となったものである。

これを要するに本論文は酸性溶液からの光沢スズ及び光沢スズ-鉛合金電析に関し、基礎的に研究し電解条件と電析物の性質との関係を詳細に求め、従来の問題点に解決をあたえとともに、新たな方法の開発の資料となっているものである。学術上、工業上寄与する処が極めて大きい。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。